



TITLE:

シシウド根成分の研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

田中, 安男

CITATION:

田中, 安男. シシウド根成分の研究. 京都大学, 1961, 薬学博士

ISSUE DATE:

1961-09-26

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210803>

RIGHT:

氏 名	田 中 安 男 た なか やす お
学 位 の 種 類	薬 学 博 士
学 位 記 番 号	薬 博 第 1 6 号
学位授与の日付	昭 和 36 年 9 月 26 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	薬 学 研 究 科 薬 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	シ シ ウ ド 根 成 分 の 研 究

(主 査)
論文調査委員 教授 木村 康一 教授 富田 真雄 教授 上尾庄次郎

論 文 内 容 の 要 旨

シシウド *Angelica pubescens* MAXIM. (= *Angelica polyclada* FRANCH) はセリ科に属する多年生草本で、わが国各地の山野に生じ、本草家は「独活」の一つとして本植物をあてている、貴船地方の民間ではこの根を神経痛、リュウマチスの浴湯料に用いるという。

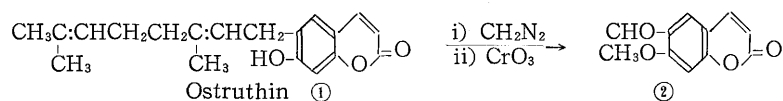
シシウドと同属植物中、生薬に用いられているものは数種を数え、それらはいずれも化学的研究が行なわれているが、シシウドについては未だその報告をみない。著者は貴船地方に群生するシシウド根の成分について研究を行ない、mp. 256-257° の新成分を得て “angelical” と命名し、その化学構造を究明するとともに、他の成分〔Ⅱ〕～〔Ⅷ〕を分離し、それらの本体を明らかにした。また微量化学的方法を用いて別に2種の螢光成分を推定し、同属植物4種中のこれら螢光成分の分布について研究した。

§1 angelical

シシウド根の乾燥根エーテルエキスから石油エーテル可溶分を除き、次に稀アルカリ可溶の酸性物質を除いたものを鹼化後、鹼化部を真空蒸溜すれば、昇華性白色結晶 angelical〔Ⅰ〕と黄色油状物を得、著者はまず〔Ⅰ〕について次の実験を行なった。

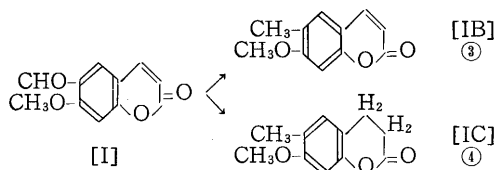
a) 〔Ⅰ〕は $C_{11}H_8O_4$ mp. 256-257° (corr.) で、有機溶媒には一般に難溶で、UV $\frac{EtOH}{max}$ 257, 309, 332 $m\mu$, I, R_{max}^{NaIol} 1753, 1682 cm^{-1} を示し、芳香核共軛二重結合、 δ -ラクトンおよびカルボニル基が推定され、オキシムを生ずるがアセチル化物はつくらず、メトキシ基1個が確認された。〔Ⅰ〕を鹼化後、メチル化、再鹼化して $C_{12}O_{12}O_5$ に一致するメチルエーテルカルボン酸を得、これについて精査の結果〔Ⅰ〕はクマリン誘導体と推定した。

b) かつて Butenandt および Späth らはインペマトリア根から ostruthin を分離し、その構造について①式を提出した。

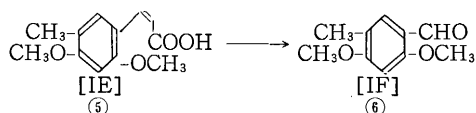


この構造研究において Späth らは ostruthinmethylether のクロム酸分解で coumarinaldehyde ②と推定される物質を得、これが ostruthin の構造推定の論拠とされたが、本物質②は著者の angelical にきわめて類似の融点を有し、両者同一物とも考えられるが、これについては他に明確な記載がなされていない。したがって著者は独自の方法で angelical の構造を研究した。

c) [I] の Clemmensen-Martin 還元を行なえば mp. 134-135° $C_{11}H_{10}O_3$ の還元体 [IB] を得るが、長時間同一還元を続けたところ mp. 93-94.5° $C_{11}H_{12}O_3$ の還元体 [IC] を得た。
[IB], [IC] はともにラクトン基は存在するがアルデヒド基は認められない。

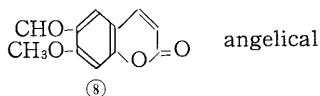
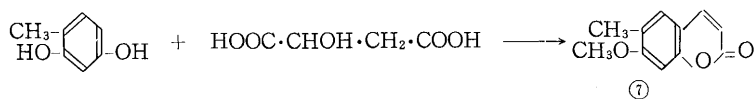


d) [IB] を鹼化、ついでメチル化すればメチルエーテルメチルエステル [ID] を得、再鹼化すれば桂皮酸誘導体であるメトキシ酸 [IE] が得られ、ついでこれを $KMnO_4$ 酸化すれば mp. 119-121° $C_{10}H_{12}O_3$ [IF] が得られた。[IF] は文献既知の 2,4-dimethoxy-5-methylbenzaldehyde ⑥に近似の定数を示すがその記載には曖昧の個所がある。



e) 著者はここにおいて [IF] の合成を行なった、すなわち resorcinol から Gattermann-Adams の方法で resorcyraldehyde を合成し、ついで Clemmensen 還元により cresorcinol に誘導、引きつづきメチル化して再び Adams 反応でアルデヒド基を導入し、2,4-dimethoxy-5-methylbenzaldehyde ⑥を合成、本品と天然から誘導された [IF] およびそのオキシムを比較の結果、それぞれ同一物質なることを確認した。

f) ついで cresorcinol およびリンゴ酸を Pechmann 反応により縮合せしめた後、メチル化して 6-methyl-7-methoxycoumarin ⑦を合成した。本物質は文献未記載であり、angelical 還元体 [IB] と比較の結果全く一致することを認めた。したがって以上の結果から angelical に対して 6-formyl-7-methoxycoumarin ⑧なる構造式を提出した。



前述のごとく Späth らにより ostruthinmethylether のクロム酸酸化成績体に対して偶然に著者の angelical と同一構造式が推定されていたのであるが、両物質を直接比較することはできなかったが、今回の著者の angelical の構造研究の結果は彼等の酸化成績体の既に推定されていた構造式の正当なことをここ

に裏書きすることができた。すなわちこれが今回 angelical として植物体に天然に存在することが証明されたことは興味深いことである。

§2. 他の成分について

イ) シシウド根鹼化部を真空蒸溜して mp. 63.5-64° 白色長針状晶〔Ⅱ〕および無色特異臭液体〔Ⅲ〕が得られ、〔Ⅱ〕は tiglic acid, 〔Ⅲ〕は angelic acid なることを確認した。また、〔Ⅰ〕の濾液から mp. 166.5-167° 白色針状晶〔Ⅳ〕が得られ、〔Ⅳ〕は紫色螢光を有するフロクマリン型成分であることを推定するとともに、〔Ⅰ〕〔Ⅳ〕を分離した濾液から bergapten〔Ⅴ〕を、また真空蒸溜の高沸点部から palmitic acid〔Ⅵ〕を分離証明した。また鹼化部を酸性にして得られる黄色沈殿物は mp. 304-306° 微黄色細針状〔Ⅶ〕となり、一種のフラボン同属体であることを推定した。

ロ) 上記とは別に4種溶媒により順次抽出したシシウド根の各エキスを1%硼砂水溶液の濾紙電気泳動により展開して4種螢光成分を分離することができ、さらにこれら螢光成分を1%硼砂飽和ブタノールのペーパークロマトで展開、二次元的に螢光成分を分離定性する方法を考案した。その結果シシウド根中にはumbelliferone および scopoletin が螢光成分として存在し、電気泳動で陰極側に泳動する紫色成分はフロクマリン型と思われる〔Ⅳ〕成分に一致することが推定できた。

ハ)さらにロ)の微量化学的方法を同属植物ミヤマシシウド *A. Matsumurae* YABE, アマニウ *A. edulis* MIYABE ex. YABE, ウドモドキ *A. glabra* MAKINO, アンゲリカ *A. archangelica* L. の4種の根に応用したところ、ほとんど全てに umbelliferone, scopoletin および〔Ⅳ〕成分が存在し、この三成分がシシウド根に限らず広くこの属植物に分布することが推察される。

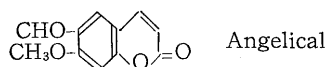
著者はシシウド根主成分 angelical を分離し 6-formyl-7-methoxycoumarin であることを推定したが、アルデヒド基をもつクマリンは天然品としてこれが最初である。その後同属ウドモドキ根からも分離されたが、ウドモドキ根主成分 *glabra-lactone* はシシウド根中には全く存在しない、また微量化学的方法により、いずれにも umbelliferone, scopoletin および〔Ⅳ〕成分の存在を推定できたことなどは植物分類学者の間で従来別種あるいは synonym にするなど問題になった両植物の関係にはなほだ興味あることと考える。

論文審査の結果の要旨

セリ科の多年生草本シシウド *Angelica pubescens* MAXIM, はわが国の本草学者が漢薬「独活」の1原植物に当てているものであるが、同属の多くのものの化学成分が研究されているのに、本種のものはまだであるから、その研究を行なった。

その結果 Angelcal と命名した新成分のほか7成分を得てその本体を明かにし、また微量化学的方法によって別に2種の螢光成分を推定し、同属植物4種中のこれらの螢光成分の分布について研究した。

乾燥シシウド根のエーテル・エキスから石油エーテル可溶分を除き、さらに15%アルコール性水酸化カリウム可溶の酸性物質を除いたものを鹼化後、鹼化物を真空蒸溜して得た mp. 256-257°C の昇華性白色結晶が Angelical と命名したものである。本品はクマリン誘導体で、Butenandt と Späth がインペラトリア根から得たという ostruthin と近似のもので下式の構造を決定した。



その他 tiglic acid, angelic acid, bergapten, palmitic acid, 1 種のプロクマリン誘導体と思われる物質およびフラボン同属体等を確認した。

その他蛍光物質を分離定性することを考案し, umbelliferone および scopoletin を確かめ, また電気泳動で陰極側に泳動する紫色成分はプロクマリン型と思われる成分に一致することを推定した。

この論文は未研究のシンウド根の成分を明かにしたものである。

本論文は, 薬学博士の学位論文として価値あるものと認定する。